



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000143737 A

(43) Date of publication of application: 26.05.00

(51) Int. Cl

C08F220/06
C08F 2/00
C08F222/06
C11D 3/37

(21) Application number: 11228035

(22) Date of filing: 11.08.99

(30) Priority: 08.09.98 JP 10254334

(71) Applicant:

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(72) Inventor:

YAMAGUCHI SHIGERU
MAEDA YOSHIHIRO
ISHIDA TAMAQ

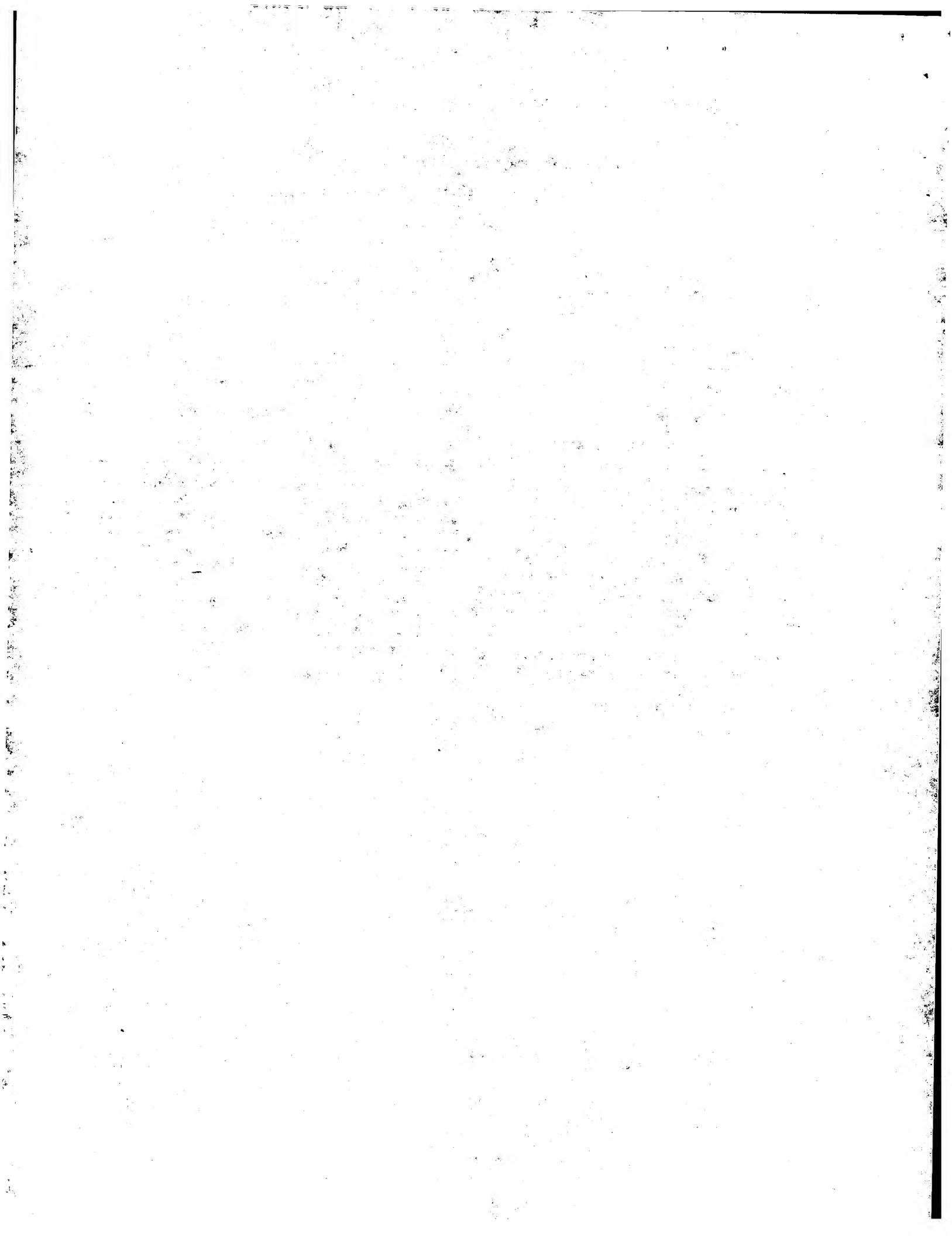
(54) ACRYLIC ACID-MALEIC ACID COPOLYMER (SALT), PRODUCTION AND USE**(57) Abstract**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic acid-maleic acid copolymer (salt) excellent in Mg⁺⁺-capturing capacity, a clay-dispersing capacity in the presence of Mg⁺⁺, Mg(OH)₂ scale-preventing capacity, CaCO₃ scale-preventing capacity, etc.

SOLUTION: This acrylic acid-maleic acid-based copolymer (salt) satisfying a performance of ≥ 210 mg [based on Mg(OH)₂]/g Mg⁺⁺-capturing capacity and $\geq 30\%$ Mg(OH)₂ scale-preventing capacity, is obtained

by copolymerizing an ethylenically unsaturated monomer containing acrylic acid and maleic acid as indispensable components in the presence of a polymerization initiator, under the conditions of $\geq 50\%$ vol% initial charging amount of maleic acid, 70-95 mol% degree of neutralization of maleic acid before putting the polymerization initiator in, 50-70 mol% degree of neutralization of the copolymer after the completion of the polymerization and ≥ 45 wt% solid portion concentration of the copolymer (salt) at the completion of the polymerization.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143737

(P2000-143737A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int.Cl.⁷
 C 08 F 220/06
 2/00
 222/06
 C 11 D 3/37

識別記号

F I
 C 08 F 220/06
 2/00
 222/06
 C 11 D 3/37

テーマコード(参考)

A

審査請求 有 請求項の数 8 OL (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-228035
 (22) 出願日 平成11年8月11日 (1999.8.11)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-254334
 (32) 優先日 平成10年9月8日 (1998.9.8)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (72) 発明者 山口 繁
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 前田 喜浩
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 石田 玉青
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (74) 代理人 100073461
 弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 Mg²⁺捕捉能、Mg²⁺存在下でのクレー分散能、Mg(OH)₂スケール防止能、CaCO₃スケール防止能等に優れたアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)、その製造方法および用途を提供すること。

【解決手段】 共重合体(塩)は、Mg²⁺捕捉能210mg(Mg(OH)₂換算)/g以上、Mg(OH)₂スケール防止能30%以上の性能を満たす。その製造方法では、アクリル酸とマレイン酸とを必須成分として含むエチレン性不飽和单量体を重合開始剤の存在下で、マレイン酸の初期仕込量50wt%以上、重合開始剤投入前のマレイン酸中和度70-95mol%、重合終了時の共重合体(塩)の中和度50-70mol%、重合終了時の共重合体(塩)の固形分濃度45wt%以上の条件で共重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】マグネシウムイオン捕捉能が210mg (Mg (OH)₂換算) / g以上、水酸化マグネシウムスケール防止能が30%以上であることを特徴とするアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)。

【請求項2】マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能が60%以上である請求項1に記載のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)。

【請求項3】分子量の分散比が3.5以下であり、分子量1000以下の低分子量部分が共重合体(塩)総量に10
対して9重量%以下である請求項1または2に記載のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)。

【請求項4】マグネシウムイオン捕捉能が210mg (Mg (OH)₂換算) / g以上、分子量の分散比が3.5以下であり、分子量1000以下の低分子量部分が共重合体(塩)総量に対して9重量%以下であるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)。

【請求項5】アクリル酸とマレイン酸とを必須成分として含むエチレン性不飽和単量体を重合開始剤の存在下で共重合させることによりアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を製造する方法において、前記マレイン酸の初期仕込量が50wt%以上、前記重合開始剤投入前の前記マレイン酸の中和度が70~95mol%、重合終了時の前記アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の中和度が50~70mol%、重合終了時の前記アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の固形分濃度が45wt%以上であることを特徴とするアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の製造方法。

【請求項6】前記重合開始剤として過酸化水素を用い、この過酸化水素の投入を全単量体の投入終了よりも早く終了する工程を含む、請求項5に記載のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の製造方法。

【請求項7】請求項1から4までのいずれかに記載のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と界面活性剤とを含む洗剤組成物。

【請求項8】請求項1から4までのいずれかに記載のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含む洗剤用ビルダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属イオン捕捉能、クレー分散能、スケール防止能等に優れた、ランダム性が高いアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、その製造方法と、洗剤ビルダー等に用いる上記共重合体(塩)の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、洗剤用ビルダー、水処理剤、各種キレート剤等に用いられる重合体(塩)には、金属イオン捕捉能と金属イオン存在下でのクレー分散能が共に高いことが要求され、種々のマレイン酸系共重合体

(塩)がこれら性能を満足するべく開発してきた。さらに、水処理過程で要求される重要な性能としてアルカリ土類金属イオンのスケール防止能があり、スケールの主成分であるカルシウムイオンに対するスケール防止能について、従来公知のマレイン酸系共重合体(塩)を用いることによって性能向上が認められてきた。ところが、これら金属イオン捕捉能、クレー分散能、カルシウムに対するスケール防止能についての性能向上がなされた重合体(塩)を洗剤用ビルダーとして用いた場合、期待通りに優れた洗浄効果を示す地域がある一方で、洗濯後の衣類の吸湿性と手ざわり感が悪い地域がある。また、用いる地域によって洗浄力や洗濯後の繊維の柔軟性等の性能にばらつきがあるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題の原因を追求するべく鋭意検討した結果、マグネシウムイオンからの不活性塩(水酸化マグネシウム)の発生によるスケールの形成が要因であることを見いだした。すなわち、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域において特に、水酸化マグネシウムスケールの生成・沈着が衣類の吸湿性と手ざわり感に悪影響があることがわかった。そこで本発明者らはさらに、従来の金属イオン捕捉能、クレー分散能、カルシウムイオンに対するスケール防止能の性能レベルを維持しながら、これまで検討されていなかったマグネシウムイオンに対するスケール防止能も高い共重合体(塩)を見いだした。すなわち本発明は、金属イオン捕捉能、クレー分散能、炭酸カルシウムスケール防止能、水酸化マグネシウムスケール防止能等がバランス良く優れたアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、その製造方法と、洗剤用ビルダー等に用いる上記共重合体(塩)の用途の提供を目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)は、マグネシウムイオン捕捉能が210mg (Mg (OH)₂換算) / g以上、水酸化マグネシウムスケール防止能が30%以上であることを特徴とする。この共重合体(塩)のマグネシウムイオン存在下でのクレー分散能は、60%以上であることが好ましい。

【0005】本発明に係る別のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)は、マグネシウムイオン捕捉能が210mg (Mg (OH)₂換算) / g以上、分子量の分散比が3.5以下であり、分子量1000以下の低分子量部分が共重合体(塩)総量に対して9重量%以下である。本発明に係る、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の製造方法は、アクリル酸とマレイン酸とを必須成分として含むエチレン性不飽和単量体を重合開始剤の存在下で共重合させることによりアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を製造する方法において、前記マレ

イン酸の初期仕込量が50wt%以上、前記重合開始剤投入前の前記マレイン酸の中和度が70~95mol%、重合終了時の前記アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の中和度が50~70mol%、重合終了時の前記アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の固形分濃度が45wt%以上であることを特徴とする。

【0006】本発明の洗剤組成物は、上記本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、界面活性剤とを含んでいる。本発明の洗剤用ビルダーは、上記本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含んでいる。

【0007】

【発明の実施の形態】[アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)]：本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のマグネシウムイオン捕捉能は、共重合体(塩)1gが捕捉するマグネシウムイオンを水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)に換算したmg数として定義され、たとえば、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。マグネシウムイオン捕捉能は、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)が水中のマグネシウムイオンをどれだけ多く捕捉するかを示す指標である。洗剤に用いられる界面活性剤は、水中のマグネシウムイオンと結合すると不溶化し、洗浄力が低下してしまう。しかし、界面活性剤と共に、マグネシウムイオン捕捉能が高い本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を用いると、マグネシウムイオンを含有する水を使用して繊維を処理しても、界面活性剤の不溶化が防止され、油汚れ等に対する洗浄力の低下を防止できる。また、マグネシウムスケールの繊維への沈着も防止できる。この効果により、地域による、洗剤組成物、洗剤用ビルダー等の性能のばらつきを少なくすることができる。

【0008】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のマグネシウムイオン捕捉能は、通常210mg/g(1gのアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)で捕捉するMg(OH)₂換算値)以上であり、好ましくは220mg(Mg(OH)₂換算)/g以上、さらに好ましくは230mg(Mg(OH)₂換算)/g以上、よりさらに好ましくは240mg(Mg(OH)₂換算)/g以上である。マグネシウムイオン捕捉能が高いほど、マグネシウムイオン存在下におけるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の洗剤ビルダーとしての能力が高まる。

【0009】マグネシウムイオン存在下における本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のクレー分散能は、後述の実施例に記載の方法による吸光度測定値(%)で定義される。マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能は、洗濯に用いる水がマグネシウムイオンを含有する場合に、泥汚れ等を引きはがして均一に分散させ、クレーの沈殿をしにくくするという効果を見る指標

である。この効果を十分に得るためにには、上記クレー分散能は、好ましくは60%以上であり、さらに、泥汚れの沈着を防止するためには、70%以上がより好ましく、73%以上がさらに好ましく、75%以上であるのが最も好ましい。

【0010】マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能は、マグネシウムイオンおよび共重合体(塩)存在下でのクレーの分散の程度を、分散させたクレーの懸濁液を一定時間静置したときの上澄液の濁度で評価した数値であり、この数値が大きい程、クレー分散能が高いことを示す。本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の水酸化マグネシウムスケール防止能および炭酸カルシウムスケール防止能は、それぞれ、後述の実施例に記載の方法により測定される水酸化マグネシウムスケール抑制率(%)および炭酸カルシウムスケール抑制率(%)で定義され、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)が水系での水酸化マグネシウムスケールおよび炭酸カルシウムスケールの生成・沈着をどれだけ多く防止するかを示す指標である。上記各スケール抑制率(%)の数値が大きい程、各スケール防止能が高いことを示す。水系において、水酸化マグネシウムスケールまたは炭酸カルシウムスケールが生成・沈着すると、配管等を詰まらせたり、洗剤の洗浄力を低下させたり、衣類の黒ズミの原因となったりする(特に水酸化マグネシウムスケールが衣類に沈着すると、衣類がゴワゴワとなって、吸湿性と手触り感を悪化させる)等の悪影響をもたらす。しかし、水酸化マグネシウムスケール防止能および炭酸カルシウムスケール防止能が高い本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を用いると、水酸化マグネシウムスケールおよび炭酸カルシウムスケールの生成・沈着を防止して上記の悪影響を避けることができる。

【0011】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の水酸化マグネシウムスケール防止能は、上記効果を十分に得るためにには、通常30%以上であり、好ましくは33%以上、さらに好ましくは35%以上、よりさらに好ましくは37%以上である。本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の炭酸カルシウムスケール防止能は、上記効果を十分に得るためにには、通常60%以上であり、好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上、よりさらに好ましくは78%以上、なおさらに好ましくは80%以上である。

【0012】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の重量平均分子量は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは3,000~50,000、よりさらに好ましくは5,000~20,000、最も好ましくは6,000~15,000である。重量平均分子量が2,000未満だと、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、洗浄力が低下する傾向があり、100,000より大きいと、マグネシウムイオン存在下

でのクレー分散能や水酸化マグネシウムスケール防止能が低下する傾向がある。

【0013】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の分子量の分散比、すなわち、重量平均分子量(M_w)を数平均分子量(M_n)で除した M_w/M_n が、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3.0以下である。また、分子量1000以下の低分子量部分が共重合体(塩)総量に対して、好ましくは9重量%以下、より好ましくは6重量%以下であることが、マグネシウムイオン捕捉能をより一層向上させることができるために、非常に好ましい。

【0014】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を製造する方法としては、特に限定されるわけではないが、たとえば以下に述べる本発明の製造方法が好ましい。

【アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の製造方法】：本発明の製造方法は、アクリル酸とマレイン酸とを必須成分として含むエチレン性不飽和単量体を重合開始剤の存在下で共重合させることによりアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を得る方法である。

【0015】この方法において、マレイン酸の初期仕込量は、マレイン酸の全使用量に対し、通常50wt%以上、好ましくは80wt%以上、最も好ましくは100wt%（全量初期仕込）である。マレイン酸の初期仕込量が50wt%未満だと、重合後半で未反応のマレイン酸が多くなり、共重合体(塩)中へマレイン酸が均等に導入されないため、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、水酸化マグネシウムスケール防止能も低下する。

【0016】マレイン酸の中和度は、重合開始剤投入前の段階で、通常70～95mol%、好ましくは75～90mol%、さらに好ましくは80～87mol%である。この中和度が70mol%未満だと、マレイン酸がブロック的に重合するため、マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能が低下し、95mol%を超えると、マレイン酸の導入効率が悪くなり、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、洗浄力が低下するとともに、水酸化マグネシウムスケール防止能も低下する。

【0017】マレイン酸の初期固形分濃度は、初期の反応液全量に対し、好ましくは48wt%以上、さらに好ましくは50wt%以上、よりさらに好ましくは53wt%以上である。マレイン酸の初期固形分濃度が48wt%未満だと、マレイン酸の導入効率が悪くなり、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、洗浄力が低下するとともに、水酸化マグネシウムスケール防止能も低下する傾向がある。

【0018】マレイン酸の使用形態は、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸塩のいずれでもよく、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。また、無水マレイン酸またはマレイン酸を用いる場合、必要に応じて、アルカリ物質を用い、適宜所定の中和度まで部分中和を

行う。上記アルカリ物質としては、特に限定はされないが、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；アンモニア；モノエタノールアミン等の有機アミン類等を1種または2種以上使用できる。

【0019】アクリル酸は、その全使用量に対し、好ましくは70wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上、最も好ましくは100wt%を滴下することにより反応系に添加される。アクリル酸の滴下割合が70wt%未満だと、初期アクリル酸がブロック的に重合するため、水酸化マグネシウムスケール防止能が低下する傾向がある。

【0020】アクリル酸の滴下時間は、好ましくは30～240分間、さらに好ましくは90～150分間、よりさらに好ましくは100～140分間である。アクリル酸の滴下時間が30分間より短いと、アクリル酸がブロック的に重合するため、水酸化マグネシウムスケール防止能が低下する傾向があり、240分間より長いと、マレイン酸がブロック的に重合するため、マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能が低下する傾向がある。

【0021】アクリル酸の使用形態は、アクリル酸であることが特に好ましい。必要に応じて、アクリル酸塩をアクリル酸に加えて使用してもよいが、その添加割合は、得られるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の中和度が後述の範囲内になるように設定される。上記アクリル酸塩としては、特に限定はされないが、たとえば、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム等のアクリル酸アルカリ金属塩；アクリル酸アンモニウム；アクリル酸の有機アミン塩等を1種または2種以上使用できる。

【0022】共重合させるアクリル酸とマレイン酸との使用割合（アクリル酸/マレイン酸（モル比））は、好ましくは30/70～70/30、さらに好ましくは35/65～65/35、よりさらに好ましくは40/60～60/40である。アクリル酸の使用割合が30/70より少ないと、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、水酸化マグネシウムスケール防止能が低下する傾向があり、70/30より多いと、マグネシウムイオン捕捉能が低下し、マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能も低下する傾向がある。

【0023】エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸とマレイン酸が必ず用いられるが、必要に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、その他のエチレン性不飽和単量体をアクリル酸およびマレイン酸と併用してもよい。併用可能な他のエチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸およびマレイン酸と共重合可能なものであればよく、特に限定はされないが、たとえば、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸系単量体；フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニット酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体および不飽和多価カ

ルボン酸系单量体；(メタ)アクリルアミド、*t*-ブチル(メタ)アクリルアミド等のアミド系单量体；(メタ)アクリル酸エステル、ステレン、2-メチルステレン、酢酸ビニル等の疎水性单量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホブロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシルホブロピル(メタ)アクリレート、スルホエチルマレイミド等の不饱和スルホン酸系单量体；上記不饱和モノカルボン酸系单量体、上記不饱和ジカルボン酸系单量体、上記不饱和多価カルボン酸系单量体または上記不饱和スルホン酸系单量体を、1価金属、2価金属、アンモニア、有機アミン等で部分中和または完全中和してなる中和物；3-メチル-2-ブテン-1-オール(「ブレノール」とも言う)、3-メチル-3-ブテン-1-オール(「イソブレノール」とも言う)、2-メチル-3-ブテン-2-オール(「イソブレンアルコール」とも言う)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノイソブレノールエーテル、ポリブレングリコールモノイソブレノールエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリブロピレングリコールモノアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、 α -ヒドロキシアクリル酸、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ビニルアルコール、 α -ヒドロキシアルキルアクリレート等の水酸基含有不饱和单量体；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のカチオン性单量体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系单量体；(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸、(メタ)アクリルアミドメタンホスホン酸メチルエステル、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸等の含リン单量体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；ビニルピロリドン等を挙げることができる。これらの单量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0024】重合開始剤としては、特に限定はされないが、たとえば、過酸化水素；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、4, 4'-アゾビス-(4-シアノバレリン酸)、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸、ジ第3級ブチルバーオキサイド、第3級ブチ

ルヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド等の有機過酸化物等が挙げられる。1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてよい。上記重合開始剤の中でも、過酸化水素や過硫酸塩が好ましく、過酸化水素と過硫酸塩との併用がさらに好ましい。

【0025】重合開始剤として過酸化水素を用いる場合、生産設備の簡素化、低コスト化、重合終了時の残存過酸化水素の低減効果の観点から、過酸化水素の投入を全单量体の投入終了よりも早く終了させることが好ましい。さらに好ましくは10分以上早く終了させることである。言い換えると、重合しうる原料单量体が反応系に残っている状態で過酸化水素の投入を終えることが好ましい。

【0026】重合開始剤の使用量は、特に限定はされないが、たとえば、使用する单量体の全重量に対し、好ましくは1~20wt%、さらに好ましくは3~15wt%、よりさらに好ましくは5~12wt%である。重合開始剤の使用量が1wt%未満だと、マレイン酸が効率的に共重合体(塩)中へ導入されない傾向があり、20wt%を超えると、得られる共重合体(塩)の分子量低下により、マグネシウムイオン捕捉能が低下する傾向がある。

【0027】重合溶媒としては、水性溶媒が用いられる。特に好ましくは水が単独で用いられるが、必要に応じ、親水性有機溶媒を水に適宜添加して用いてよい。上記親水性有機溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上適宜選んで使用できる。

【0028】親水性有機溶媒の使用割合は、水との混合溶媒全量に対し、好ましくは20wt%以下、さらに好ましくは10wt%以下、よりさらに好ましくは1wt%以下である。この割合が20wt%を超えると、マレイン酸が効率的に共重合体(塩)へ導入されない傾向がある。重合温度としては、特に限定はされないが、たとえば、共重合体(塩)へのマレイン酸の効率的な導入の観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上または重合溶媒の沸点近傍の温度である。

【0029】重合圧力は、特に限定はされず、常圧(大気圧)、加圧、減圧のいずれでもよい。得られるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の中和度は、重合終了時において、通常50~70mol%、好ましくは52~68mol%、さらに好ましくは55~65mol%になるよう設定される。この中和度が50mol%未満だと、マレイン酸が共重合体(塩)中にブロック的に導入されるため、マグネシウムイオン存在下でのクレ一分散能が低下し、70mol%を超えると、マレイン酸の導入率が低下し、マグネシウムイオン捕捉能の低下

および残存マレイン酸量の増加をもたらす。

【0030】得られるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の中和度は、重合終了時において上記所定範囲内であるが、重合終了後、必要に応じ、従来公知の方法で任意の中和度に変更してもよい。得られるアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の固形分濃度は、重合終了時において、反応液全量に対し、好ましくは45wt%以上、さらに好ましくは48wt%以上、よりさらに好ましくは49wt%以上、なおさらに好ましくは50wt%以上になるように設定される。この固形分濃度が45wt%未満だと、得られる共重合体(塩)の分子量が低下し、マグネシウムイオン捕捉能が低下する傾向がある。

【0031】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)は、たとえば、洗剤組成物、洗剤用ビルダー、水処理剤(たとえば、工業用スケール防止剤、油田用スケール防止剤、パルプ蒸解用スケール防止剤等)、顔料分散剤、繊維処理剤(漂白助剤、繊維精錬助剤、染色助剤)、土の分散剤(たとえば、ペントナイト泥水調整剤、高圧ジェット工法用地盤改良用分散剤等)等に好適に使用することができる。以下では、これらの用途のうち、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の特に好ましい用途として、洗剤組成物、洗剤用ビルダー、水処理剤、顔料分散剤、繊維処理剤について、具体的に説明する。

【洗剤組成物】：本発明の洗剤組成物は、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、界面活性剤とを含んでいる。

【0032】本発明の洗剤組成物中、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と界面活性剤の配合量は、特に限定はされないが、たとえば、水道水中のマグネシウムイオンの捕捉、クレーの分散、水酸化マグネシウムスケールの沈着防止の観点から、洗剤組成物全量に対し、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)が1~20wt%、かつ、界面活性剤が5~60wt%であるのが好ましく、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)が2~18wt%、かつ、界面活性剤が10~55wt%であるのがさらに好ましい。また、本発明の洗剤組成物は、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)からなっていてもいいし、その性能や効果を阻害しない範囲で、本発明以外のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)や、他の重合体や共重合体(塩)、具体的には、グリオキシル酸系重合体(塩)、ポリアスパラギン酸系重合体(塩)等の公知のポリマービルダーを含んでいてもかまわない。

【0033】界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを好ましく使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特に限定はされないが、たとえば、アルキルベ

ンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上適宜選んで使用できる。

【0034】ノニオン界面活性剤としては、特に限定はされないが、たとえば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上適宜選んで使用できる。

【0035】両性界面活性剤としては、特に限定はされないが、たとえば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を1種または2種以上使用できる。カチオン界面活性剤としては、特に限定はされないが、たとえば、第4級アンモニウム塩等を1種または2種以上使用できる。本発明の洗剤組成物には、洗浄力向上のために、必要に応じて、さらに酵素が配合されていてよい。

【0036】配合可能な酵素としては、特に限定はされないが、たとえば、プロテアーゼ、リバーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリバーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。酵素の配合量は、洗剤組成物全量に対し、0.01~1wt%が好ましい。この範囲を外れると、界面活性剤とのバランスがくずれ、洗浄力を向上させることができない傾向がある。

【0037】本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の公知の洗剤組成物に常用される成分がさらに配合されていてよい。また、ゼオライトを配合してもよい。ゼオライトを配合すると洗浄力を大幅に向上できるため好ましい。アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、HIDS(ヒドロキシイミノジコハク酸塩)、IDS(イミノジコハク酸塩)、CMOS(カルボキシメチルオキシサクシネット)、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA(エチレンジアミン四酢酸)、DTPA(ジエチレントリアミン六酢酸)、クエン酸、ss-EDDS(ss-エチレンジアミンジサクシネット)等を必要に応じて使用することができる。また、ポリエチレンイミンへのEO(エチレンオキシド)付加物等の物質を洗浄力向上の

目的でソイルリリーシングエージェント (soil releasing agent) として併用してもよい。

【0038】本発明の洗剤組成物は、衣料用の洗剤として、好適に使用される。特に、洗浄液中に存在する鉄イオン、亜鉛イオン等の微量金属による黄ばみの防止に対して、マグネシウムイオンを含む金属イオン捕捉能の高い本発明の洗剤組成物は、非常に有効である。本発明の洗剤組成物は、マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能とマグネシウムイオン捕捉能とに優れた本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含むため、洗浄水中にマグネシウムイオンが存在しても、①泥汚れを分散させる効果と、②マグネシウムイオンを含む金属イオンの捕捉による洗剤組成物中の界面活性剤の不溶化防止によってもたらされる油汚れを落とす効果と、の両方に対してバランスがとれており、高性能な洗剤組成物である。

【洗剤用ビルダー】：本発明の洗剤用ビルダーは、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含んでいる。

【0039】本発明の洗剤用ビルダーは、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) からなるものでもよいし、このアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) をアルカリビルダー、キレートビルダー、グリオキシリ酸系重合体 (塩)、ポリアスパラギン酸系重合体 (塩) 等の公知の洗剤用ビルダーや他の重合体 (塩) と併用したものであってもよい。その併用する量は、本発明の洗剤用ビルダーの性能や効果を阻害しない範囲であれば、特に限定はない。上記洗剤用ビルダー中の、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) の好ましい含有量は、洗剤用ビルダー全体の1～100重量%であり、好ましくは5～100重量%である。アルカリビルダーおよびキレートビルダーの具体例としては、本発明の洗剤組成物に配合可能なものとして前記で例示したものと同様のものを挙げることができる。

【水処理剤】：本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む水処理剤は、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、分散性に優れ、キレート能力およびスケール防止性能等に優れているため、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等での水酸化マグネシウムスケールおよび炭酸カルシウムスケールの防止に有用である。アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を単独で水処理剤として使用しても良いが、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤等を配合した組成物として使用することもでき、その性能や効果を阻害しない範囲で、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 以外の重合体 (塩) を含んでいてもかまわない。

【0040】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む水処理剤は、この水処理剤の固形分当た

り、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を、好ましくは5～100重量%含有しており、より好ましくは10～99重量%含有しており、最も好ましくは20～80重量%含有している。本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む水処理剤の水系における添加量については、特に限定されないが、0.1～100ppm添加することが好ましく、より好ましくは0.5～50ppmであり、最も好ましくは1～20ppmである。

【顔料分散剤】：本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む顔料分散剤は、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、顔料分散性に優れているため、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレー、酸化チタン、水酸化マグネシウム、酸化鉄、アルミナ等の無機顔料；カーボンブラック、フタロシアニン等の有機顔料等の顔料の分散剤として良好な性能を発揮する。

【0041】上記顔料分散剤は、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) からなっていてもよいが、他の配合剤として、重合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩、ポリビニルアルコール等を用いてもよく、性能や効果を阻害しない範囲で、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 以外の重合体 (塩) を含んでいてもかまわない。

【0042】従来の顔料分散剤の代わりに、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む顔料分散剤を顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、たとえば、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような、高濃度顔料スラリーを製造することができる。

【0043】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む顔料分散剤の使用量は、顔料に対する本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) の割合として、好ましくは0.05～2wt%、さらに好ましくは0.1～1.0wt%、よりさらに好ましくは0.2～0.8wt%である。顔料分散剤の使用量が0.05wt%未満だと、分散性が不充分になる傾向があり、2wt%を超えると、添加量の増加に見合った効果が期待できない傾向がある。

【繊維処理剤】：本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を含む繊維処理剤は、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、高い分散力と洗浄力向上効果を持つとともに、水酸化マグネシウムスケールが繊維に沈着して繊維の吸湿性と手触り感を悪化させるのを防止することができるため、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピング等の工程で好適に使用することができる。

【0044】アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を単独で繊維処理剤として使用しても良いが、染色剤、

過酸化物、界面活性剤等の添加剤を配合した組成物として使用することもできる。上記添加剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と上記添加剤との比率は、たとえば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)1重量部に対して、上記添加剤を、好ましくは0.1~100重量部、さらに好ましくは0.2~80重量部、よりさらに好ましくは1~50重量部という割合で配合する。上記添加剤の配合量が0.1重量部未満だと、添加効果が不充分になる傾向があり、100重量部を超えると、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)の効果が発揮できない傾向がある。本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含む繊維処理剤は、性能や効果を阻害しない範囲で、本発明以外のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含んでいてもかまわない。繊維処理剤中の本発明の共重合体(塩)の含有量は、特に限定されないが、繊維処理剤全体に対して好ましくは1~100重量%、より好ましくは5~100重量%である。

【0045】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含む繊維処理剤を使用できる繊維は特に限定されないが、たとえば、木綿、麻等のセルロース系繊維；ナイロン、ポリエステル等の化学繊維；羊毛、絹糸等の動物性繊維；人絹等の半合成繊維およびこれらの繊物および混紡品等が挙げられる。本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を含む繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、アルカリ剤および界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)と、過酸化物と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合するのが好ましい。

【0046】

【実施例】以下、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

＜実施例1＞還流冷却器、攪拌機および温度計を備えた容量5リットルのSUS製セパラブルフラスコに、イオン交換水310gおよび無水マレイン酸400g(マレイン酸として473.7g)を仕込み、攪拌下、さらに48wt%水酸化ナトリウム水溶液(以下、48%NaOHaqと称する)708.3gを徐々に添加した。これにより、初期中和度85mol%、初期固形分濃度50.9wt%となった。その後、フラスコ内の水溶液を攪拌しながら常圧下で沸点まで昇温した。次に、攪拌下に、80wt%アクリル酸水溶液(以下、80%AAaqと称する)450g、35wt%過酸化水素水溶液(以下、35%H₂O₂aqと称する)114.3g、50

15wt%過硫酸ナトリウム水溶液(以下、15%NaPSaqと称する)166.7gおよびイオン交換水33.3gを、それぞれ別々のノズルより、80%AAaqは120分間に渡って、35%H₂O₂aqは80%AAaqと同時に滴下を開始して50分間に渡って、15%NaPSaqおよびイオン交換水は35%H₂O₂aqの滴下終了後から、すなわち、80%AAaqの滴下終了10分後まで滴下した。全ての滴下終了後、さらに20分間に渡って反応溶液を沸点還流状態に保持して重合を完結させた。このようにして、重合終了時の中和度64.5mol%および固形分濃度50wt%のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を得た。その後、このアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のpHを48wt%NaOH水溶液で8に調整した。

＜実施例2～5＞実施例1において、初期仕込量および滴下量、滴下時間を表1に示す通りとしたこと以外は実施例1と同様の操作を行って、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を得た。その後、このアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のpHを48wt%NaOH水溶液で8に調整した。なお、実施例2で得られた共重合体の重量平均分子量は10000であり、数平均分子量は2900であった(測定方法およびその他の実施例についての重量平均分子量は後述する。)。したがって、分子量の分散比は、3.45であった。また分子量1000以下の低分子量物は、共重合体総量に対して8.9%であった。

＜実施例6＞実施例2で得られた重合体を、分画分子量1000の透析膜(RC透析チューブポア6MWCO1000;家田貿易株式会社)を用いることにより、低分子量物を除去し、精製したアクリル酸-マレイン酸共重合体ナトリウム塩を得た。すなわち、約50cmに切断した片方を専用のクローザーを用いて閉じたこの透析チューブをイオン交換水で洗浄した後、このチューブに実施例2で得られた重合体をもう一方から約50g投入して専用のクローザーで閉じた。この重合体を含む透析チューブを、予め約2kgのイオン交換水が入れられている2リットルのピーカー中に完全に浸して、約2時間透析を行った。その後、透析膜内の水溶液をエバボレータ用のナスフラスコに捕集し、エバボレータにより濃縮し、さらに固形分調整を行って、pH8の固形分濃度30%のアクリル酸-マレイン酸共重合体を得た。

【0047】得られた共重合体の重量平均分子量は11000、数平均分子量は3800であり、分子量の分散比は、2.89であった。また、分子量1000以下の低分子量物は、共重合体総量に対して5.4%であった。

＜比較例1～3＞実施例1において、初期仕込量および滴下量、滴下時間を表2に示す通りとしたこと以外は実

施例1と同様の操作を行って、比較用アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を得た。その後、この比較用アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)のpHを4.8wt%NaOH水溶液で8に調整した。

【0048】上記実施例および比較例で得られたpH8のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)について、下記の方法で、洗剤用ビルダー、水処理剤としての物性を評価した。その結果を表3~4に示す。なお、下記の方法では、試薬はすべて特級のもの使用し、水はすべて純水を用いて試験液を調製した。

【重量平均分子量、数平均分子量、分子量の分散比、および、低分子量物の定量】: GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、以下の条件で測定し、重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)を求めた。なお、重量平均分子量および数平均分子量を算出する際には、GPCで得られたチャート上の分子量300以上の部分を重合体(塩)と定義して求めた。そして、得られた M_w および M_n から分子量の分散比(M_w/M_n)を求めた。また、GPCで得られたチャート上の分子量1000以下の領域を低分子量物と定義し、得られた共重合体(塩)の低分子量物の共重合体(塩)総量に対する存在量を、GPCによる測定の結果から面積比により定量した。

【0049】カラム: GF-7MHQ(昭和電工(株)製)。

移動相: リン酸水素二ナトリウム12水和物34.5gおよびリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2g(いずれも試薬特級; 以下、測定に用いる試薬はすべて特級を使用)に純水を加えて全量を5,000gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液。

【0050】検出器: UV 214 nm(日本ウォーターズ(株)製、モデル481型)。

ポンプ: L-7110(日立(株)製)。

流量: 0.5 ml/min。

温度: 35°C。

検量線: ポリアクリル酸ソーダ標準サンプル(創和科学(株)製)。

【マグネシウムイオン捕捉能】(洗剤用ビルダー、水処理剤としての評価):

(1) 以下の濃度の検量線用マグネシウム標準液を調製する。

【0051】0.01M: 塩化マグネシウム6水和物2.033gを純水1kgに溶解したもの。

0.001M: 上記0.01Mマグネシウム標準液100gに純水を加えて1kgにしたもの。

0.0001M: 上記0.001Mマグネシウム標準液10gに純水を加えて100gにしたもの。

【0052】(2) アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)を固形分換算で10mg取り、これに上記0.0

01Mマグネシウム標準液50gを加える。

(3) 上記(1)で得られた各マグネシウム標準液50gと、上記(2)で得られた液とをマグネチックスターラーで攪拌する。

(4) これに、pHが9~11になるように4.8wt%NaOH水溶液を加える。

【0053】(5) さらに、4M-KCl水溶液1mlを加える。

(6) 得られた液を自動滴定装置で、電極を2価陽イオン電極に変えて測定する。

(7) 検量線から、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)により捕捉されたマグネシウムイオン量を測定する。

【0054】(8) アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)1gにより捕捉されたマグネシウムイオン量を水酸化マグネシウム(mg)に換算してマグネシウムイオン捕捉能(mg Mg(OH)₂/g)とする。

【マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能】:

(1) グリシン67.56g、塩化ナトリウム52.6gおよび1N-NaOH水溶液60ml(または水酸化ナトリウム2.4g)に純水を加えて600gにすることにより、グリシンバッファーを調製する。

【0055】(2) 塩化マグネシウム6水和物0.1937gおよび上記で得られたグリシンバッファー60gに純水を加えて1,000gにすることにより、バッファーを調製する。

(3) 0.1wt% (固形分換算) アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)水溶液を約10g作る。

【0056】(4) 上記で得られた0.1wt%アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)水溶液4gに、上記(2)で得られたバッファー36gを加え、攪拌することにより、分散液を調製する。

(5) 試験管にJIS試験用粉体I、8種(関東ローム、微粒:日本粉体工業技術協会)のクレー0.3gを入れた後、上記(4)で得られた分散液30gを入れ、パラフィルムで密封する(クレー濃度10,000ppm、アクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)濃度100ppm)。

【0057】(6) 試験管を振り、試験管の底にクレーの塊がなくなったのを確認してから、試験管を上下に20回振る。

(7) 試験管を直射日光のあたらない所に20時間静置する。

(8) 20時間後、分散液の上澄み5gを20mlのスクリュー管に取る。

(9) 予め立ち上げておいたUV分光器で吸光度(%)を測定する(1cmセル、波長380nm)。

【水酸化マグネシウムスケール防止能】(洗剤用ビルダー、水処理剤としての評価):

(試験条件) : マヨネーズ瓶 (200cc処方)

温度: 90°C

アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 濃度: 5 ppm

Mg²⁺濃度: 100 ppm

(1) 塩化マグネシウム6水和物0.881gおよび無水炭酸ナトリウム0.459gを取り、純水を加えて1,000gにすることにより、溶液を調製する。

【0058】 (2) 225mlマヨネーズ瓶に、上記(1)で得られた溶液190gを入れる。

(3) さらに0.1wt% (固形分換算) アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 水溶液1gを加える。

(4) 4.8wt%水酸化ナトリウム水溶液を用い、pHを10±0.2に調整する。

【0059】 (5) 純水を加えて全量が200gになるように調整する。

(6) 90°Cに設定しておいた熱風乾燥機中に20時間静置する。

(7) 流水下で冷却後、0.1μメンブランフィルターで濾過する。

(8) 濾液をICPで分析してMg²⁺濃度を測定する。

(9) アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) なしの場合をブランクとして測定しておく。

【0060】 (10) 下式に従って、水酸化マグネシウムスケール抑制率を計算する。

スケール抑制率 (%) = [(Z-Y) / (X-Y)] × 100

ただし、X: 試験前の液中のMg²⁺濃度 (ppm) すなわち100ppm

Y: アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 無添加濾液中のMg²⁺濃度 (ppm) (ブランク)

Z: 試料の試験後濾液中のMg²⁺濃度 (ppm)

なお、検量線用Mg標準液は下記の要領で調製する。

【0061】 a) 上記(1)で得られた溶液190gに純水10gを加え、これを100%とする。

b) 上記a)を2倍に希釈し、これを50%とする。

c) 純水を0%とする。

〔炭酸カルシウムスケール防止能〕 (洗剤用ビルダー、水処理剤としての評価) : 容量225mlのガラス瓶に水を170g入れ、1.56wt%塩化カルシウム2水塩水溶液10g、および各々のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 試料の0.02wt%水溶液3g (得られる過飽和水溶液に対して3ppm) を混合し、さらに重炭酸ナトリウム水溶液10gおよび塩化ナトリウム7gを加え全量を200gとした。得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70°Cで12時間の加熱処理を行なった。冷却した後沈殿物を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液をJIS K0101に従って分析した。

【0062】 下式により、炭酸カルシウムスケール抑制率 (%) を求めた。

スケール抑制率 (%) = [(C-B) / (A-B)] × 100

ただし、A: 試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度 (%)

B: アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) 無添加濾液中のカルシウム濃度 (%)

C: 試験後濾液中のカルシウム濃度 (%)

また、上記実施例および比較例で得られたpH8のアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) について、繊維処理剤、無機顔料分散剤および洗剤組成物としての性能を下記の方法で評価した。

〔繊維処理剤としての評価〕 : 繊維処理剤としてアクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) を固形分換算で2g/L用い、精練した綿天竺製ニットを下記の条件にて漂白を行った。その結果を表5に示す。

【0063】 (漂白条件)

使用水の硬度 35・DH

浴 比 1:25

温 度 85°C

時 間 30分

使用薬剤

過酸化水素 10g/L

水酸化ナトリウム 2g/L

3号ケイ酸ナトリウム 5g/L

(評価) 処理した布の風合いは、官能検査法により判定した。

【0064】 白色度は、スガ試験機(株)製3MカラーコンピューターSM-3型を用いて測色し、Lab系の白色度式

$W = 100 - [(100 - L)^2 + a^2 + b^2]^{1/2}$

但し、L=測定された明度

a=測定されたクロマチックネス指数

b=測定されたクロマチックネス指数

によって白色度 (W) を求め評価した。白色度は高い方が良い。

【0065】 縫製性は、布を4枚重ねにし本縫ミシンで針#11Sを用いて30cm空縫いした場合の地糸切れ箇所数で評価した。地糸切れ箇所数は少ない方が良い。

〔無機顔料分散剤としての評価〕 : 容量1L (材質SU S、304、内径90mm、高さ160mm) のピーカーに、カルサイト系立方体状の軽質炭酸カルシウム (1次粒子径0.15μm) のフィルタープレス脱水ケーキ (固形分6.5.3wt%) 400重量部をとり、そこへ分散剤として、アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩) の40%水溶液3.26重量部 (炭酸カルシウムの重量に対してアクリル酸-マレイン酸系共重合体

(塩) 0.5 wt% および固形分濃度調整用の水 6.9 重量部を加え、ディゾルバー攪拌羽根 (50 mm φ) で低速で 3 分間混練した。その後、3000 rpm で 10 分間分散し、固形分濃度 6.4 wt% の分散液を得た。得られた分散液について、分散直後と室温 1 週間放置後の粘度を、B 型粘度計を使用して 25 ℃ で測定し、経日安定性の試験を行った。分散液の粘度は低い方が良い。測定結果を表 6 に示す。

【洗剤組成物としての評価】：表 7 に示した組成の人工汚垢を四塩化炭素中に分散して得られた人工汚垢液に綿の白布を通した後、乾燥、切断することにより、10 cm × 10 cm の汚染布を作成した。

【0066】表 8 の洗剤組成物を配合し、表 9 の条件下で上記汚染布の洗濯を行なった。洗濯用の水は、イオン交換水に塩化カルシウムと塩化マグネシウムを加えて調製した。洗濯・すすぎの後、布を乾燥し、反射率の測定を行なった。下式により反射率から洗浄率を求め、洗浄性評価を行った。その結果を表 10 に記す。

【0067】洗浄率 (%) = [(洗浄後の反射率 - 洗浄前の反射率) / (白布の反射率 - 洗浄前の反射率)] × 100

また、上記汚染布を用い、上記と同様の洗濯条件下で 5 回連続洗濯テスト (洗濯・すすぎ・乾燥) を行い、その後、布の手触り感を評価した。その結果を表 10 に記す。

【0068】

【表 1】

10

*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
初期仕込量	無水 MA (g) (mol) イオン交換水 (g) 48%NaOH (g) (mol)	400 4.08 310 708.3 8.5	450 4.59 310 708.3 8.5	500 5.1 100 708.3 8.5	550 5.61 200 700 8.4	500 5.1 200 750 9.0
初期	中和度 (mol/l) 固形分濃度 (wt%)	85 50.9	85 50.9	85 59.1	74.9 57.6	88.2 54.4
滴下量	80%AA (g) (mol) 35%H ₂ O ₂ (g) (g/mol) 15%NaPS ₄ (g) (g/mol) イオン交換水 (g)	450 5 114.3 4 166.7 2.5 33.3	450 5 100 3.5 200 3 30	450 5 114.3 4 166.7 2.5 200	450 5 114.3 4 166.7 2.5 100	450 5 114.3 4 166.7 2.5 100
滴下時間 (分)	80%AA 35%H ₂ O ₂ 15%NaPS ₄ イオン交換水	0-120 0-50 50-130 50-130	0-120 0-50 50-130 50-130	0-120 0-50 50-130 50-130	0-150 0-80 50-150 50-150	0-150 0-80 50-150 50-150
重合終了時	中和度 (mol/l) 固形分濃度 (wt%)	64.5 50	60 52.2	55.9 53.4	51.8 53.5	59.2 51.5

MA : マレイン酸
AA : アクリル酸

30 * 【0069】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
初期仕込量	無水MA (g) (mol) イオン交換水 (g) 48%NaOH. (g) (mol)	100 1.02 300 200 170 2.04	200 2.09 169.2 340 4.08	300 3.06 510 6.12
初期	中和度 (mo%) 固形分濃度 (wt%)	100 28.6	100 44.1	100 50
滴下量	80%AA. (g) (mol) 35%H ₂ O ₂ . (g) (g/mol) 15%NaPS. (g) (g/mol) イオン交換水 (g)	450 5 114.3 4 666.5 10 424	450 5 114.3 4 133.3 2 328.15	450 5 114.3 4 133.3 2 97.69
滴下時間 (分)	80%AA. 35%H ₂ O ₂ . 15%NaPS. イオン交換水	0-150 0-80 50-150 50-150	0-150 0-80 50-150 50-150	0-150 0-80 50-150 50-150
重合終了時	中和度 (mo%) 固形分濃度 (wt%)	29 28	45 40	55 49

MA:マレイン酸
AA:アクリル酸

【0070】

【表3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
MA/AA (モル比)	4.5/ 5.5	4.8/ 5.2	50.5/ 49.5	52.8/ 47.1	50.5/ 49.5	4.8/ 5.2
重量平均分子量	13,000	10,000	8,000	8,000	9,000	11,000
Mgイオン 捕捉能 (mg _{Mg} (OH) ₂ /g)	240	295	230	235	235	250
Mgイオン 存在下クレ 一分散能 (%)	73.5	75	77	75	76	73
水酸化マグ ネシウムス ケール防止 能 (%)	37	38	37	39	38	34
炭酸カルシ ウムスケー ル防止能 (%)	78	80	75	85	83	—

MA:マレイン酸
AA:アクリル酸

* 【0071】

【表4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
MA/AA (モル比)	1.7/ 6.3	2.9/ 7.1	3.8/ 6.2
重量平均分子量	10,000	55,000	9,000
Mgイオン 捕捉能 (mg _{Mg} (OH) ₂ /g)	190	210	200
Mgイオン 存在下クレ 一分散能 (%)	65	49	69
水酸化マグ ネシウムス ケール防止 能 (%)	20	25	28
炭酸カルシ ウムスケー ル防止能 (%)	79	38	58

MA:マレイン酸
AA:アクリル酸

【0072】

【表5】

(総合処理剤としての評価)

風合い*	白色度 (W値)	結露性 (地糸切れ箇所数)
実施例1	○	96.3
実施例2	○	95.8
実施例3	○	97.1
実施例4	○	97.3
実施例5	○	97.5
比較例1	△	85.3
比較例2	△	89.2
比較例3	○	93.1

*風合い: ソフト ○
ややハード △
かなりハード ×

【0073】

【表6】

(無機顔料分散剤としての評価)

	水分散液の粘度 (cP)	
	分散直後	室温1週間放置後
実施例1	280	305
実施例2	270	290
実施例3	290	310
実施例4	310	330
実施例5	280	290
比較例1	890	1010
比較例2	1200	1800
比較例3	410	460

【0074】

【表7】

(汚垢組成)

成 分	重量%
カーボンブラック (油化学会指定)	0.5
粘 土	49.75
ミリスチレ酸	8.3
オレイン酸	8.3
トリステアリン酸	8.3
トリオレイン	8.3
コレステリン	4.38
コレステリンステアレート	1.09
パラフィンロウ (m.p. 50~52°C)	0.552
スクワレン	0.552

【0075】

【表8】

*

(洗剤組成物)

成 分	重量%
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C=11.5)	3.0
ポリオキシエチレンアルキルエーテル (C=12, EO=8)	1.5
ゼオライト	1.0
酵素 (プロテアーゼ)	0.5
アクリル酸-マレイン酸系共重合体 (塩)	2.0
炭酸ナトリウム	1.5
1号珪藻ナトリウム	9.5

*【0076】

【表9】

洗浄条件	
温 度	20°C
浴 比	1/60
洗剤濃度	0: 5重量%
水 Ca ²⁺ 濃度	50 ppm
質 Mg ²⁺ 濃度	80 ppm
ターゴトメータ	10分間

ターゴトメータ: 上島製作所(株)製

【0077】

【表10】

(洗剤組成物としての評価)

	洗浄率 (%)	5回洗浄後 手触り感*
実施例1	97	○
実施例2	98	○
実施例3	96	○
実施例4	98	○
実施例5	97	○
比較例1	83	×
比較例2	85	△
比較例3	87	△

*ごわごわ感大 ×
" 中 △
" 小 ○

【0078】

【発明の効果】本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合体(塩)は、従来の金属イオン捕捉能、クレー分散能、カルシウムイオンに対するスケール防止能の性能レベルを維持しながら、マグネシウムイオン捕捉能、マグネシウムイオン存在下でのクレー分散能、マグネシウムイオンに対するスケール防止能等の、これまで検討されていなかったマグネシウムイオンに関する性能も高い。

50 したがって、本発明のアクリル酸-マレイン酸系共重合

体（塩）は、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、金属イオン捕捉能、クレー分散能、炭酸カルシウムスケール防止能、水酸化マグネシウムスケール防止能等がバランス良く優れた共重合体（塩）である。

【0079】本発明の製造方法によれば、重合終了時の残存单量体の量が少なく、高い生産性で、上記の優れた性能を有するアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）を容易に効率良く低コストで得ることができる。得られたアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）が上記の優れた性能を発揮するのは、マレイン酸とアクリル酸が高いランダム性をもって共重合体（塩）中へ導入されているためと考えられる。特に、マレイン酸がブロック的に重合した部分が非常に少ない共重合体（塩）となってい

ることで、良好な性能が発揮されると考えられる。

【0080】本発明の洗剤組成物は、上記本発明のアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）を含み、この共重合体（塩）が上記のように高いマグネシウムイオン捕捉能を持つため、水中のマグネシウムイオン含有量が高

* 地域であっても、界面活性剤が水中のマグネシウムイオンと結合して不溶化するのを防止するので、油汚れに対する洗浄力の向上効果が大きい。また、本発明の洗剤組成物は、それに含まれる本発明のアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）がマグネシウムイオン存在下でのクレー分散能にも優れるため、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、泥汚れに対して高い洗浄力を示す。さらに、本発明の洗剤組成物は、それに含まれる本発明のアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）が水酸化マグネシウムスケール防止能にも優れるため、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、水酸化マグネシウムスケールが衣類に沈着して衣類の吸湿性と手触り感を悪化させるのを防止することができる。

【0081】本発明の洗剤用ビルダーは、上記本発明のアクリル酸ーマレイン酸系共重合体（塩）を含むため、水中のマグネシウムイオン含有量が高い地域であっても、分散性およびキレート能力に優れ、洗剤の洗浄力の強化に貢献する。